

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 09 NOV 2004

WIPO

PCT

EPOC/10887

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 45 738.0

Anmeldetag:

01. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber:

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt eV,
53175 Bonn/DE

(vormals: 51147 Köln/DE)

Bezeichnung:

Schutz von metallischen Oberflächen gegen
thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling)

IPC:

C 23 C 14/30

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kahle

BEST AVAILABLE COPY

Patentanwälte Patent Attorneys
VON KREISLER SELTING WERNER

Deichmannhaus am Dom
D-50667 KÖLN

von Kreisler Selting Werner · Postfach
P.O. Box 10 22 41 · D-50462 Köln

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
Linder Höhe
D-51147 Köln

Unser Zeichen:
031983de/Sg/scs

Patentanwälte
Dipl.-Chem. Alek von Kreisler
Dipl.-Ing. Günther Selting
Dipl.-Chem. Dr. Hans-Karsten Werner
Dipl.-Chem. Dr. Johann F. Fues
Dipl.-Ing. Georg Dallmeyer
Dipl.-Ing. Jochen Hilleringmann
Dipl.-Chem. Dr. Hans-Peter Jönsson
Dipl.-Chem. Dr. Hans-Wilhelm Meyers
Dipl.-Chem. Dr. Thomas Weber
Dipl.-Chem. Dr. Jörg Helbing
Dipl.-Ing. Alexander von Kirschbaum
Dipl.-Chem. Dr. Christoph Schreiber

Köln,
30. September 2003

Schutz von metallischen Oberflächen gegen thermisch
beeinflusste Faltenbildung (Rumpling)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz von metallischen Oberflächen gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling).

Metalloberflächen, die hohen thermischen und mechanischen Wechsellasten ausgesetzt sind, können eine Faltenbildung (Rumpling) der Oberfläche zeigen. Das wird beispielsweise an den Oberflächen von Gasturbinenschaufeln, die mit einer metallischen Oxidationsschutzschicht versehen sind, beobachtet. Die Faltenbildung ist eine Aufrauung der Oberfläche und kann zu einer Verminderung der Effektivität und der Lebensdauer der Komponente führen. Speziell im Fall der metallischen Oxidations-

schuttschicht auf Gasturbinenschaufeln hat die Aufrattung folgende negative Auswirkungen:

- der aerodynamische Wirkungsgrad wird vermindert,
- von den Rauigkeitstälern gehen Risse aus, die in das Schaufelmaterial weiterlaufen und zum Versagen führen können,
- durch die Aufrattung wird die Oberfläche der Schuttschicht vergrößert, wodurch die Oxidation des Schuttschichtmaterials beschleunigt und die Schutzfunktion frühzeitig erschöpft wird.

Wesentliche Ursache für die Aufrattung von metallischen Oberflächen unter Betriebsbedingungen sind mechanische Instabilitäten der oberflächennahen Bereiche durch Druckspannungen parallel zur Oberfläche. Die Oberfläche wird bei Überschreiten der Fließspannung plastisch verformt, wobei sich diese plastischen Verformungen bei zyklischer Beanspruchung akkumulieren. Hohe Druckspannungen in oberflächennahen Bereichen werden z.B. durch Temperaturunterschiede zwischen Außen- und Innenwand innengekühlter Komponenten erzeugt.

Bisher wurde versucht, bei metallischen Schuttschichten für Gasturbinenschaufeln durch Modifikationen der chemischen Zusammensetzung eine Verminderung bzw. zeitliche Verzögerung des Rumpfung zu erreichen. Die chemische Zusammensetzung der metallischen Oxidationsschuttschicht wird dahingehend verändert, dass bei hohen Temperaturen eine hohe Kriechbeständigkeit erreicht wird und auf der anderen Seite bei niedrigen Temperaturen eine hinreichende Duktilität erhalten bleibt, um die Rissentstehung ausgehend von der Schuttschichtoberfläche zu

begrenzen. Patente: [US-Patent 5,958,204; Creech, et al., 28th September 1999, Enhancement of coating uniformity by alumina doping], [US-Patent 6,153,313; Rigney, et al., 28th November 2000, Nickel aluminide coating and coating systems formed therewith], [US-Patent 5,277,936; Olson et al., 11th January 1994, Oxide containing MCrAlY-type overlay coatings].

Ferner ist es bekannt, metallische Werkstücke mit dicken keramischen Schichten zum Zweck der Wärmedämmung in thermisch sehr hoch belasteten Teilen von Triebwerken, Motoren und Gasturbinen zur Stromerzeugung zu versehen. Die Wärmedämmschichten auf Turbinenschaufeln von Triebwerken haben üblicherweise eine Dicke von mindestens 100 μm bis 200 μm . Bei anderen Anwendungsgebieten ist die Dicke noch größer. Sie kann bis zu mehreren Millimetern betragen. Als Nebeneffekt verhindern dicke keramische Wärmedämmschichten die thermisch beeinflusste Faltenbildung. Es gibt Fälle, in denen sich die Aufbringung von Wärmedämmschichten auf metallischen Oberflächen verbietet, beispielsweise weil sie die Wärmeabfuhr von den Oberflächen behindern oder durch zusätzliche Masse und/oder geometrische Veränderungen die Bauteilfunktion beeinträchtigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Schutz von hoch beanspruchten metallischen Oberflächen gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling) anzugeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch den Patentanspruch 1 bezeichnet. Hiernach wird die Oberfläche mit einem dünnen keramischen Überzug in einer Dicke von weniger als 50 μm versehen.

Überraschenderweise hat sich erwiesen, dass bereits dünne keramische Schichten von 50 μm oder weniger Aufrauungen der Oberfläche wirksam und dauerhaft verhindern.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, die Aufrauung der Oberflächen durch Aufbringen einer dünnen keramischen Schicht zu verhindern. Keramiken haben bei hohen Temperaturen vielfach eine höhere Steifigkeit und eine deutlich höhere Fließ- bzw. Kriechspannung als Metalle, so dass sie die Aufrauung, d.h. die inelastische Verformung der Metalloberfläche, verhindern können. Die Aufrauung kann bereits durch sehr dünne Schichten von ca. 20 μm Dicke wirksam unterdrückt werden. Selbst unter extremen Bedingungen, wie hohen Druckspannungen im Bereich der Oberfläche, wird mit dünnen Schichten von ca. 20 μm die Aufrauung der Oberfläche verhindert. Die Wirksamkeit der dünnen keramischen Schicht bleibt für die gesamte Lebensdauer der Schicht erhalten.

Vorzugsweise beträgt die Dicke des keramischen Überzuges weniger als 30 μm , insbesondere weniger als 25 μm und höchst vorzugsweise weniger als 20 μm . Die geringe Schichtdicke hat den Vorteil, dass die Aufbringung schneller und kostengünstiger erfolgen kann. Ferner können Beschichtungsverfahren eingesetzt werden, die für die Erzeugung dicker Schichten ungeeignet sind. Zudem werden Struktur und Funktion des Bauteils nur in geringem Maße verändert.

Vorzugsweise besteht die zu beschichtende Oberfläche aus einer aluminiumhaltigen metallischen Oxidationsschutzschicht. Die Oxidationsschutzschicht bewirkt das Aufwachsen einer schützenden Aluminiumoxidschicht. Diese verbessert die Haftung des keramischen Überzugs. Ihre Dicke beträgt üblicherweise 0,5 μm und wächst im Betrieb.

Die Herstellung des dünnen keramischen Überzugs kann mit Verfahren wie EB-PVD oder APS erfolgen. Auch andere Beschichtungsverfahren, wie CVD, Elektrophorese mit anschließendem Mikrowellensintern oder auch Tauchbeschichten mit keramischen Precursoren, können wegen der geringen Schichtdicke eingesetzt werden.

Der keramische Überzug besteht vorzugsweise aus einer oxidischen Keramik, beispielsweise auf der Basis von ZrO_2 .

Die Erfindung betrifft ferner ein metallisches Bauteil zur Verwendung unter thermischen und mechanischen Belastungen, die zur Gefahr einer thermisch beeinflussten Faltenbildung (Rumpling) führen, mit einem die Oberfläche mindestens teilweise bedeckenden Überzug aus keramischem Material. Erfindungsgemäß ist dieses Bauteil dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des Überzugs kleiner als $50\text{ }\mu\text{m}$ ist.

Die Erfindung eignet sich für metallische Bauteile, die hohen mechanischen Belastungen bzw. Strömungsbelastungen und hohen thermischen Belastungen ausgesetzt sind, insbesondere bei zyklisch auftretenden thermischen Belastungen.

Die Erfindung eignet sich für Rotoren und Statoren von Strömungsmaschinen, insbesondere für Gasturbinenschaufeln von Triebwerken oder von stationären Gasturbinen zur Stromerzeugung.

Im Folgenden wird ein spezielles Ausführungsbeispiel der Erfindung näher erläutert.

Auf eine Probe aus Nickelbasissuperlegierung mit einer Oxidationsschutzschicht aus NiCoCrAlY wurde in Teilbereichen der

Oberfläche eine keramische ZrO_2 Schicht mittels EB-PVD aufgebracht. Diese keramische Schicht hatte eine Dicke von ca. 25 μm . Bei einer zyklischen Belastung zwischen 20° und 1.080°C waren an den unbeschichteten Stellen der NiCoCrAlY Schicht nach 10 Zyklen deutliche Aufrauungen festzustellen. Dagegen blieben die Bereiche, die mit einer dünnen ZrO_2 Schicht bedeckt waren, glatt.

Bei der Probe handelte es sich um eine zylindrische Hohlprobe. Während des thermomechanischen Versuchs wurden simultan Temperatur- und mechanische Lastzyklen aufgebracht. Durch Luftkühlung der Probeninnenwand und Aufheizung der Probenaußenwand mit einem Strahlungssofen wurde zusätzlich über der Probenwand ein Temperaturgradient erzeugt, der ähnlich wie in Gasturbinenschaufeln, in der Außenwand Druckspannungen parallel zur Oberfläche erzeugt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Schutz von hoch beanspruchten metallischen Oberflächen gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling),

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass die metallische Oberfläche mit einem dünnen keramischen Überzug in einer Dicke von weniger als 50 μm versehen wird.

2. Verfahren nach einem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zu beschichtende Oberfläche aus einer aluminiumhaltigen metallischen Oxidationsschutzschicht besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des keramischen Überzuges weniger als 30 μm , vorzugsweise weniger als 20 μm , beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug durch physikalische Elektronenstrahlaufdampfung (EB-PVD) oder Plasmaspritzen (APS) erzeugt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug durch chemisches Aufdampfen (CVD), Elektrophorese und anschließendes Mikrowellensintern oder durch Tauchbeschichten mit keramischen Precursoren und anschließendes Sintern erzeugt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Überzug aus einer oxidischen Keramik besteht.
7. Metallisches Bauteil zur Verwendung unter thermischen und mechanischen Belastungen, die zur Gefahr einer thermisch beeinflussten Faltenbildung (Rumpling) führen, mit einem die Oberfläche mindestens teilweise bedeckenden Überzug aus keramischem Material, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des Überzugs kleiner als 50 μm ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfahren zum Schutz von metallischen Flächen gegen Aufrauung

Gasturbinenschaufeln in Triebwerken oder zur Stromerzeugung sind hohen thermischen Beanspruchungen ausgesetzt, die zyklisch auftreten und zu Aufrauungen der metallischen Oberfläche führen. Erfindungsgemäß wird die metallische Oberfläche mit einem dünnen keramischen Überzug in einer Stärke von weniger als 50 μm versehen. Dadurch können Aufrauungen vermieden werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.